

L3 ANSWER 1 OF 1 WPIDS COPYRIGHT 1998 DERWENT INFORMATION LTD

AN 94-354756 [44] WPIDS

DNC C94-161772

TI Mfg. cyclopentadienyl gp.-contg. silicon or germanium cpds. - comprises reacting lithium, sodium or potassium salt of cyclopentadiene deriv. and silicon or germanium cpd. in presence of di amine.

DC E11 E12

PA (MITC) MITSUI PETROCHEM IND CO LTD

CYC 1

PI JP. 06279477 A 941004 (9444)* 8 pp <--

ADT JP 06279477 A JP 93-65624 930324

PRAI JP 93-65624 930324

AB JP06279477 A UPAB: 941223

Mfg. a cyclopentadienyl gp.-contg. Si- or Ge- cpd. comprises reacting (1) Li, Na or K salt of a cyclo-pentadiene deriv. and (2) Si or Ge halide cpd. in the presence of diamine.

The cyclopentadiene deriv. salt pref. includes 2-4 substituents on the cyclopentadienyl backbone. The diamine is N,N'-tetraalkylethylenediamine. The Si halide cpd. is dihalodialkylsilane, dihalodiarylsilane or dihaloalkylarylsilane.

The Ge halide cpd. is dihalodialkylgermane, dihalodiarylgermane or dihaloalkylarylgermane.

USE/ADVANTAGE - The method produces bulky cyclopentadienyl gp.-contg. Si and Ge cpds. esp. with at least two gps. of high steric hindrance on Si or Ge, rapidly and in high yield.

In an example, soln. of 9.9 mmol n-butyl lithium in 6 ml hexane was dropped in a mixt. of 9 mmol 1,2,4-trimethylcyclopentadiene, 9.9 mmol N,N'-tetramethyl ethylenediamine and 14 ml THF at -10 deg.C. The mixt. was stirred for 1 hr. at -10 deg.C. A soln. of 5 mmol dimethyldichlorosilane in 5 ml THF was dropped in the reaction soln. at -10 deg.C in 15 min. and the mixt. was stirred for 24 hrs. at room temp. to give di(2,3,5-trimethyl cyclopentadienyl)dimethylsilane in a yield of 54%.

Dwg. 0/0

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-279477

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 F 17/00		9155-4H		
B 0 1 J 31/02	1 0 2			
C 0 7 F 7/00		Z 8018-4H		
7/08		C 8018-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-65624

(22)出願日 平成5年(1993)3月24日

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社
東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 木 曾 佳 久

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 二田原 正 利

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 川 合 浩 二

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54)【発明の名称】 シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【構成】 (i) シクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩と、 (ii) ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物とを、ジアミン化合物の存在下に反応させることを特徴とする、シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法。

【効果】 嵩高いシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物を、短時間で収率よく製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】(i) シクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩と、

(ii) ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物とを、

ジアミン化合物の存在下に反応させることを特徴とする、

シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法。

【請求項2】 ジアミン化合物が、N,N'-テトラアルキルエチレンジアミンであることを特徴とする請求項1に記載のシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法。

【請求項3】(i) シクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩が、シクロペンタジエニル骨格に2~4個の置換基を含有するシクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩であることを特徴とする請求項1に記載のシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法。

【請求項4】(i) シクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩が、シクロペンタジエン誘導体のリチウム塩であることを特徴とする請求項1または3に記載のシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法。

【請求項5】(ii) ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物が、ジハロジアルキルシラン、ジハロジアリールシランまたはジハロアルキルアリールシラン、あるいはジハロジアルキルゲルマン、ジハロジアリールゲルマンまたはジハロアルキルアリールゲルマンであることを特徴とする請求項1に記載のシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】近年、新しいオレフィン重合用触媒として、シクロペンタジエニル基を配位子とするメタロセン錯体系触媒が注目されている。このようなシクロペンタジエニル基系配位子のうちでも、シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはゲルマニウム化合物は、中心金属（たとえばジルコニウム）に配位させた際に、キラルであり、かつ立体硬直（stereorigid）なメタロセン錯体を形成しうるため注目されている。特にこのような配位子を有するジルコノセン錯体は、オレフィ

ンを高い重合活性で製造しうる触媒成分として重要であることが知られている（ヨーロッパ特許出願公開第129,368号）。

【0003】またこのような配位子を有するメタロセン錯体は、ディールスアルダー反応、水素化反応等の触媒としても有用である。上記のようなメタロセン錯体の配位子として用いられるシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物（またはゲルマニウム化合物）は、一般にシクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩と、ハロゲン化ケイ素化合物（またはハロゲン化ゲルマニウム化合物）とを反応させることにより製造されている（Organometallics 3 1470 (1984)、Chem. Berichte 119 1750 (1986)、J. Am. Chem. Soc. 112 9558 (1990)、特開平2-221258号公報、特開平3-21607号公報、特開平4-268307号公報）。

【0004】具体的には、例えば特開平2-221258号公報においては、インデンとn-ブチルリチウムとから調製されたインデニルリチウム塩の溶液を、ジメチルジクロロシラン溶液中にゆっくり添加した後、一晚中反応させることによってジメチルジ(1-インデニル)シランを収率71%で得ており、また特開平4-268307号公報においては、同様の方法によってジメチルジ(2-メチル-1-インデニル)シランを収率16%で得ている。

【0005】またChem. Berichte 119 1750 (1986)においては、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエニルリチウムとジメチルジクロロシランとの溶液を5日間加熱することにより、ジメチルビス(2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニル)シランを収率65%で得ている。

【0006】しかしながら上記のような従来の方法は、いずれも長時間に亘って反応を行わなければならない、また収率も低く、特にケイ素またはゲルマニウムに立体障害の大きい基が2個以上結合しているような化合物を製造しようとする場合には、一層収率が低下してしまうという問題点があった。

【0007】このためもし、シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物特にアルキル基などで置換されたより高いシクロペンタジエニル基を有するケイ素化合物またはゲルマニウム化合物を、収率よく製造しうる方法が出現すれば、その工業的価値は極めて大きい。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に鑑みてなされたものであって、メタロセン錯体触媒成分などを製造する際に有用なシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物特にアルキル基などで置換されたより嵩高いシクロペンタジエニル基を有するケイ素化合物またはゲルマニウム化合物を、短時間でかつ高収率で製造することができるようなシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合

物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係るシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法は、(i)シクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩と、(ii)ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物とを、ジアミン化合物の存在下に反応させることを特徴としている。

【0010】本発明において、上記のようなジアミン化合物は、N,N'-テトラアルキルエチレンジアミンであることが好ましい。本発明で用いられる(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩は、シクロペンタジエニル骨格に2~4個の置換基を含有するシクロペンタジエン誘導体の金属塩であることが好ましく、さらにリチウム塩であることが好ましい。

【0011】また(ii)ハロゲン化ケイ素化合物は、ジハロジアルキルシラン、ジハロジアリールシランまたはジハロアルキルアリールシランであることが好ましく、ハロゲン化ゲルマニウム化合物は、ジハロジアルキルゲルマン、ジハロジアリールゲルマンまたはジハロアルキルアリールゲルマンであることが好ましい。

【0012】

【発明の具体的説明】以下本発明に係るシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法を具体的に説明する。

【0013】本発明に係るシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法は、(i)シクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩と、(ii)ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物とを、ジアミン化合物の存在下に反応させている。

【0014】(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩
上記のような反応に用いられる(i)シクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩(以下(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩ということもある)を形成しているシクロペンタジエン誘導体としては、シクロペンタジエン、炭素数1~30の炭化水素基、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシなどのアリロキシ基、ニトロ基、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどのアミノ基、ウレア、N',N'-ジメチルウレア、N,N',N'-トリメチルウレアなどのウレア基、F、Cl、Br、Iのハロゲン、トリメチルシラン、トリエチルシラン、トリブチルシランなどの有機ケイ素、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリブチルゲルマンなどの有機ゲルマニウム、トリメチルスズ、

トリエチルスズ、トリブチルスズなどの有機スズなどの置換基を有するシクロペンタジエン化合物が挙げられる。これらの置換基は複数個であってもよく、複数個の置換基が同一であっても異なってもよい。

【0015】上記のような置換基のうち、炭素数1~30の炭化水素基としては、具体的には、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、シクロヘキシル、オクチル、デシル、ドデシルなどのアルキル基、フェニル、メチルフェニル、ジメチルフェニル、オクチルフェニル、ナフチルなどのアリール基が挙げられ、これらとシクロペンタジエンの隣接する炭素とが結合して環を形成していてもよく、これらにはインデン誘導体、4,5,6,7-テトラヒドロインデン誘導体、フルオレン誘導体が含まれる。さらにこれら置換基は、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシ、ジメチルフェノキシなどのアリロキシ基、ニトロ基、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどのアミノ基、ウレア、N',N'-ジメチルウレア、N,N',N'-トリメチルウレアなどのウレア基、F、Cl、Br、Iのハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリブチルシリルなどの有機ケイ素、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリブチルゲルマンなどの有機ゲルマニウム、トリメチルスズ、トリエチルスズ、トリブチルスズなどの有機スズで置換されていてもよい。

【0016】このようなシクロペンタジエン誘導体としては、以下のものが例示されるが、これに限定されるものではない。シクロペンタジエン、メチルシクロペンタジエン、1,2-ジメチルシクロペンタジエン、1,2,3-または1,2,4-トリメチルシクロペンタジエン、1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエン、tert-ブチルシクロペンタジエン、エチルシクロペンタジエン、フェニルシクロペンタジエン、トリメチルシリルシクロペンタジエン、1,2-ジメチル-4-エチルシクロペンタジエン、1,2-ジメチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエン、1,2-ジメチル-4-トリメチルシリルシクロペンタジエン、ナフチルシクロペンタジエン、1,2-ジメチル-4-(3-メトキシプロピル)シクロペンタジエン、インデン、1-メチルインデン、2-メチルインデン、2-エチルインデン、2-イソプロピルインデン、2-フェニルインデン、2-トリメチルシリルインデン、3-メチルインデン、4-メチルインデン、5-メチルインデン、6-メチルインデン、7-メチルインデン、2-メチル-4-メトキシインデン、4,7-ジメチルインデン、2,4,7-トリメチルインデン、2,4-ジイソプロピルインデン、2-メチル-4-イソプロピルインデン、4,5,6,7-テトラヒドロインデン、2-メチル-4,5,6,7-テトラヒドロインデン、フルオレンなどが挙げられる。

【0017】本発明では、2~4個の置換基を有する、特に3個または4個の置換基を有するシクロペンタジエン、インデン、フルオレンなどが用いられることが好ましく、例えば、1,2,4-トリメチルシクロペンタジエン、

10

20

30

40

50

(1,2,3,4-テトラメチルシクロペンタジエン、1,2-ジメチル-4-tert-ブチルシクロペンタジエン、1,2-ジメチル-4-トリメチルシリルシクロペンタジエン、1,2-ジメチル-4-エチルシクロペンタジエン、インデン、2-メチルインデン、2-エチルインデン、フルオレンなどが好ましい。

【0018】本発明では、このようなシクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩が用いられるが、これらのうち、シクロペンタジエン誘導体のリチウム塩が好ましい。

【0019】上記のような本発明で用いられる(i)シクロペンタジエン誘導体のリチウム、ナトリウムまたはカリウム塩は、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ヘキサン、ベンゼンなどの不活性溶媒中で、対応するシクロペンタジエン誘導体と、リチウム金属、ナトリウム金属またはカリウム金属またはこれらの水素化物、アミド化物、アルキル化物、アリアル化物などの化合物とを反応させることにより合成することができる。

【0020】(ii)ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物

本発明で用いられるハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物を形成するハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素が挙げられ、好ましくは塩素、臭素、より好ましくは塩素である。ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物は、ハロゲンを1~4個有しており、これらのハロゲンは同一であっても異なってもよい。ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物のハロゲン以外の置換基としては、水素、炭素数1~30の炭化水素基、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリフェニルシリル、メチルジフェニルシリルなどの有機シリル基、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリフェニルゲルマン、メチルジフェニルゲルマンなどの有機ゲルマン基、メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシなどのアリロキシ基が挙げられる。これら置換基が複数個であるときには、これらは同一であっても異なってもよい。

【0021】上記炭素数1~30の炭化水素基としては、例えば、メチル、エチル、ブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、シクロヘキシルなどのアルキル基、フェニル、トリル、ジメチルフェニル、ナフチルなどのアリール基が挙げられる。またこれらの炭化水素は、メトキシ、エトキシなどのアルコキシ基、フェノキシ、メチルフェノキシなどのアリロキシ基、ニトロ基、アミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノなどのアミノ基、ウレア、N',N'-ジメチルウレア、N,N',N'-トリメチルウレアなどのウレア基、F、Cl、Br、Iなどのハロゲン、トリメチルシリル、トリエチルシリル、トリブチルシリルなどの有機ケイ素、トリメチルゲルマン、トリエチルゲルマン、トリブチルゲルマンなどの有機ゲルマニウ

ム、トリメチルスズ、トリエチルスズ、トリブチルスズなどの有機スズなどで置換されていてもよい。

【0022】これらの例として、以下のものが例示されるが、これらに限定されるものではない。メチルクロロシラン、ジメチルクロロシラン、ジフェニルクロロシラン、トリメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリフェニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、メチルフェニルプロモシラン、メチルフェニルヨードシランなどのモノハロゲン化ケイ素化合物、メチルジクロロシラン、フェニルジクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、ジエチルジクロロシラン、ジ-tert-ブチルジクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、メチルフェニルジクロロシラン、ジ(2-メチルフェニル)ジクロロシラン、ジ(2,6-ジメチルフェニル)ジクロロシラン、ジシクロヘキシルジクロロシラン、1,4-テトラメチレンジクロロシラン、1,5-ペンタメチレンジクロロシラン、ジ(トリメチルシリル)ジクロロシラン、メチルトリメチルシリルジクロロシラン、ジナフチルジクロロシラン、メチルナフチルジクロロシラン、1,1,2,2-テトラメチル-1,2-ジクロロジシラン、ジメチルジプロモシランなどのジハロゲン化ケイ素化合物(ジハロシラン化合物)、トリクロロシラン、メチルトリクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、フェニルトリプロモシランなどのトリハロゲン化ケイ素化合物、テトラクロロシラン、テトラクロロゲルマンなどのテトラハロゲン化ケイ素化合物が挙げられる。

【0023】またハロゲン化ゲルマニウム化合物としては、上記のハロゲン化ケイ素化合物において、ケイ素をゲルマニウムに置き換えた化合物が挙げられる。これらのうち、2級または3級アルキル基または芳香族炭化水素基が結合している化合物が好ましく、具体的に、イソプロピル基、sec-ブチル基、シクロヘキシル基、tert-ブチル基、フェニル基、トリル基、ジメチルフェニル基、ナフチル基などが結合している化合物が好ましく、またこのような基を有するジハロゲン化ケイ素化合物またはジハロゲン化ゲルマニウム化合物が好ましく、特にジハロジアルキルシラン、ジハロジアリールシラン、ジハロアルキルアリールシラン、あるいはジハロジアルキルゲルマン、ジハロジアリールゲルマンまたはジハロアルキルアリールゲルマンが好ましい。

【0024】製造方法

本発明では、上記のような(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩と、(ii)ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物とを、ジアミン化合物の存在下に反応させている。

【0025】本発明で用いられるジアミン化合物としては、具体的に、エチレンジアミン、N-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-ジメチルエチレンジアミン、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン、N,N'-テトラエチルエチレンジアミン、N,N'-テトラプロピルエチレンジアミン、

10

20

30

40

50

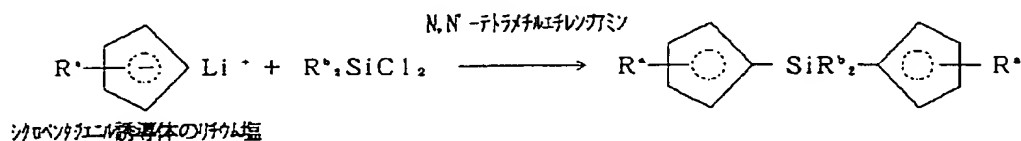
N,N'-テトラブチルエチレンジアミン、N,N'-テトラヘキシルエチレンジアミン、N,N'-テトラシクロヘキシルエチレンジアミンなどのN,N'-テトラアルキルエチレンジアミン、N,N'-テトラフェニルエチレンジアミン、1,2-ジアミノプロパン、1,2-ジ（ジメチルアミノ）プロパン、2,3-ジアミノ-n-ブタン、2,3-ジ（ジメチルアミノ）-n-ブタン、1,2-ジ（ジメチルアミノ）シクロヘキサンなどのエチレンジアミン誘導体、1,3-ジ（ジメチルアミノ）プロパン、1,3-ジ（ジエチルアミノ）プロパンなどのプロピレンジアミン誘導体、1,3-ジアミノプロパン、o-ジアミノベンゼン、o-ジ（ジメチルアミノ）ベン

* ゼンなどの芳香族ジアミン誘導体が挙げられる。

【0026】本発明では、これらのうち、N,N'-テトラアルキルエチレンジアミンが好ましい。このような本発明に係る製造方法において、たとえば(i)シクロペンタジエン誘導体のリチウム塩と(ii)有機ハロゲン化ケイ素化合物とを、N,N'-テトラメチルエチレンジアミンの存在下に反応させてビス（シクロペンタジエニル）-ケイ素化合物を製造する場合を以下に示す。

【0027】

【化1】



【0028】このような反応に際して、(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩と、(ii)ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物とは、モル比 [(i)/(ii)] で、通常1:20~20:1、好ましくは1:5~5:1の量で用いられる。

【0029】ジアミン化合物は、(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩に対して、モル比で、1:10~10:1、好ましくは1:2~2:1、より好ましくは1:1.2~1.2:1の量で用いられる。

【0030】反応は、通常溶媒の存在下に行われる。反応溶媒としては、具体的に、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロヘキサン、石油エーテル、ベンゼン、トルエンなどの炭化水素、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、テトラグライム、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフラン、ジフェニルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル、ジオキサン、アニソールなどのエーテル化合物、1-メチル-2-ピロリドンなどのアミド化合物、テトラメチル尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリドンなどの尿素化合物、スルホランなどのスルホン化合物などが挙げられる。

【0031】これらのうちエーテル化合物が好ましい。反応は回分式で行っても連続式で行ってもよい。この際、ジアミン化合物は、(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩の溶液、あるいは(ii)ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物またはその溶液に予め添加しておくか、あるいはこれらの両者を混合した後に、添加してもよい。

【0032】(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩と、(ii)ハロゲン化ケイ素化合物またはハロゲン化ゲルマニウム化合物との反応は、-80℃~200℃、好ましくは-50℃~100℃、さらに好ましくは-30℃~80℃の温度で行われる。

【0033】この反応時間は、通常1分~2週間、好ましくは10分~1週間、さらに好ましくは30分~4日

である。本発明では、上記のような反応系に、さらに必要に応じてシアン化銅などのシアン化合物またはチオシアン酸化合物、ヘキサメチルホスホリクトリアミドなどのホスホリクアミド化合物などを共存させてもよい。

【0034】本発明に係るシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の製造方法においては、(ii)ハロゲン化ケイ素化合物（またはハロゲン化ゲルマニウム化合物）として、ポリハロゲン化ケイ素化合物（またはポリハロゲン化ゲルマニウム化合物）を用いて、このポリハロゲン化ケイ素化合物（またはポリハロゲン化ゲルマニウム化合物）中の全部のハロゲンがシクロペンタジエニル基に置換されたシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物（またはゲルマニウム化合物）を得ることもでき、また一部のハロゲンがシクロペンタジエニル基に置換されたシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物（またはゲルマニウム化合物）を得ることもできる。

【0035】後者のように(ii)ポリハロゲン化ケイ素化合物（またはポリハロゲン化ゲルマニウム化合物）の一部のハロゲンがシクロペンタジエニル基に置換されたシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物（またはゲルマニウム化合物）を製造する場合には、(ii)ポリハロゲン化ケイ素化合物（またはポリハロゲン化ゲルマニウム化合物）は、置換しようとする1つのハロゲン原子換算のモル比で、(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩に対して、1:2~2:1、好ましくは1:1.2~1.2:1の量で用いられる。

【0036】この反応は、上記のような添加方法のうちでも、(ii)ポリハロゲン化ケイ素化合物またはポリハロゲン化ゲルマニウム化合物またはその溶液に、(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩またはその溶液を滴下する方法が好ましい。

【0037】上記のような本発明によれば、シクロペン

タジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物を、短時間で収率よく製造することができる。

【0038】特に、立体障害の大きい官能基を有するシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物を得ようとする場合にも、該化合物を収率よく短時間で製造することができる。より具体的には、各原料において説明したように(i)シクロペンタジエン誘導体の金属塩が、2〜4個特に3個または4個の置換基を有するシクロペンタジエニル基の金属塩である場合および/または(ii)ハロゲン化ケイ素化合物(またはゲルマニウム化合物)が、2級または3級炭素または芳香族炭素を有している場合には、ジアミン化合物を共存させる効果が大きくなる。

【0039】シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物上記のような本発明によって製造されるシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物としては、モノシクロペンタジエニル誘導体置換シラン、ジシクロペンタジエニル誘導体置換シラン、トリシクロペンタジエニル誘導体置換シラン、テトラシクロペンタジエニル誘導体置換シランおよびこれらケイ素をゲルマニウムに置換した化合物が挙げられる。

【0040】シクロペンタジエニル誘導体としては、シクロペンタジエン、炭素数1〜30の炭化水素基、アルコキシ基、アリロキシ基、アミノ基、ハロゲン、有機ケイ素、有機ゲルマニウム、有機スズなどの置換基を有するシクロペンタジエン化合物が挙げられる。これらの置換基は、複数個であってもよく、複数個の置換基が同一であっても異なってもよい。

【0041】上記のような置換基のうち、炭素数1〜30の炭化水素基としては、具体的に、アルキル基、アリール基、アルキルアリール基が挙げられ、これらはシクロペンタジエンの隣接する炭素と結合して環を形成していてもよく、さらにこれら置換基は、アルコキシ基、アリロキシ基、ニトロ基、アミノ基、ウレア基、ハロゲン、有機ケイ素、有機ゲルマニウム、有機スズで置換されていてもよい。

【0042】シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物の置換基のうち、シクロペンタジエニル誘導体以外の置換基としては、水素、炭素数1〜30の炭化水素基、アルコキシ基、アリロキシ基、ハロゲン基、有機ケイ素、有機ゲルマニウムなどの置換基が挙げられる。これら置換基は同一であっても異なってもよい。上記置換基のうち炭素数1〜30の炭化水素基としては、例えばアルキル基、アリール基が挙げられ、さらにこれら置換基はアルコキシ基、アリロキシ基、ニトロ基、アミノ基、ウレア基、ハロゲン、有機ケイ素、有機ゲルマニウム、有機スズ、有機リン、有機アルミニウムで置換されてい

てもよい。

【0043】これらの例として以下のものが例示されるが、これに限定されるものではない。シクロペンタジエニルトリメチルシラン、シクロペンタジエニルトリフェニルシラン、シクロペンタジエニルトリイソプロピルシラン、シクロペンタジエニルメチルジフェニルシラン、2-メチルシクロペンタジエニルトリフェニルシラン、2,3,4-トリメチルシクロペンタジエニルトリメチルシラン、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニルトリメチルシラン、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニルジメチルクロロシラン、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニルジフェニルクロロシラン、2,3,4,5-テトラメチルシクロペンタジエニルメチルジクロロシラン、1-インデニルトリメチルシラン、1-インデニルトリフェニルシラン、2-メチル-1-インデニルトリフェニルシラン、2-メチル-1-インデニルジフェニルクロロシラン、2-メチル-1-インデニルフェニルジクロロシラン、2-メチル-4-イソプロピル-1-インデニルジフェニルクロロシランなどのモノシクロペンタジエニルケイ素化合物、ジ(シクロペンタジエニル)ジメチルシラン、ジ(シクロペンタジエニル)フェニルメチルシラン、ジ(シクロペンタジエニル)ジフェニルシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)フェニルメチルシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジフェニルシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジイソプロピルシラン、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)n-ブチルメチルシラン、ジ(1-インデニル)ジメチルシラン、ジ(1-インデニル)フェニルメチルシラン、ジ(1-インデニル)ジフェニルシラン、ジ(1-インデニル)ジトリルシラン、ジ(1-インデニル)ジナフチルシラン、ジ(1-インデニル)ジ(2,6-ジメチルフェニル)シラン、ジ(1-インデニル)フェニルクロロシラン、ジ(1-インデニル)ジクロロシラン、ジ(2-メチル-1-インデニル)ジメチルシラン、ジ(2-メチル-1-インデニル)ジフェニルシラン、ジ(2-メチル-1-インデニル)ジクロロシラン、ジ(2-フェニル-1-インデニル)ジメチルシラン、ジ(2-メチル-4-トリメチルシリル-1-インデニル)ジメチルシラン、ジ(2-メチル-4-フェニル-1-インデニル)ジメチルシラン、2-メチル-1-インデニル-シクロペンタジエニルジメチルシラン、1-フルオレニル-シクロペンタジエニルジメチルシランなどのジ(シクロペンタジエニル)ケイ素化合物、トリ(シクロペンタジエニル)シラン、トリ(シクロペンタジエニル)メチルシラン、トリ(シクロペンタジエニル)フェニルシラン、トリ(シクロペンタジエニル)イソプロピルシラン、トリ(シクロペンタジエニル)n-ブチルシラン、トリ(シクロペンタジエニル)クロロシラン、トリ(1-インデニル)シラン、トリ(1-インデニル)クロロシラン、トリ

(1-インデニル)フェニルシラン、などのトリ(シクロペンタジエニル)ケイ素化合物、テトラ(シクロペンタジエニル)シラン、テトラ(3-メチルシクロペンタジエニル)シランなどのテトラ(シクロペンタジエニル)ケイ素化合物が挙げられる。

【0044】また本発明により製造されるシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物としては、上記のようなシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物の例示において、ケイ素をゲルマニウムに置換した化合物を例示することができる。

【0045】本発明で得られる上記のようなシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物と、前述したようにジルコニウムなどの遷移金属化合物とを反応させて得られるメタロセン錯体は、高活性なオレフィン重合用触媒成分として用いられる。シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物が、このようなメタロセン錯体の配位子を形成する際に用いられる場合には、具体的に、2~4個の置換基を有するシクロペンタジエニル基、インデニル基またはフルオレニル基などのシクロペンタジエン誘導体基を有する化合物が好ましい。さらには3個または4個の置換基を有するシクロペンタジエニル基、1位-置換、2位-置換、3位-置換、1位および2位-置換、1位および3位-置換または2位および3位-置換のインデニル基またはフルオレニル基などのシクロペンタジエン誘導体基を有する化合物が好ましい。

【0046】

【発明の効果】本発明によれば、シクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物を、短時間で収率よく製造することができる。

【0047】特に、ケイ素またはゲルマニウムに立体障害の大きい基が2個以上結合しているようなシクロペンタジエニル基含有ケイ素化合物またはシクロペンタジエニル基含有ゲルマニウム化合物を得ようとする場合にも、該化合物を収率よく短時間で製造することができる。

【0048】

【実施例】次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0049】

【実施例1】反応はすべて窒素雰囲気下で行なった。1,2,4-トリメチルシクロペンタジエン(9ミリモル)、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン(9.9ミリモル)およびテトラヒドロフラン14mlを、-10℃に冷却

し、n-ブチルリチウム(9.9ミリモル)を6mlのヘキサンに溶解させてなるヘキサン溶液6ml溶液を滴下し、-10℃で攪拌しながら1時間反応させた。

【0050】得られた反応液に、ジメチルジクロロシラン(5ミリモル)を5mlのテトラヒドロフランに溶解させてなるテトラヒドロフラン溶液5mlを-10℃で15分かけて滴下し、その後室温で24時間攪拌しながら反応させた。

【0051】反応液を塩化アンモニウム水で中和し、有機層をジエチルエーテルで抽出した。上記のような反応により、ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランが得られた。ガスクロマトグラフィーで分析した結果、収率54%であった。また未反応の1,2,4-トリメチルシクロペンタジエンは、12%であった。

【0052】

【比較例1】実施例1において、N,N'-テトラメチルエチレンジアミンを使用しなかった以外は、実施例1と同様に反応を行なった。

【0053】ジ(2,3,5-トリメチルシクロペンタジエニル)ジメチルシランが、収率5%で得られた。未反応の1,2,4-トリメチルシクロペンタジエンは31%であった。

【0054】

【実施例2】インデン(8.4ミリモル)、N,N'-テトラメチルエチレンジアミン(9.2ミリモル)およびテトラヒドロフラン14mlを-10℃に冷却し、得られた混合液に、n-ブチルリチウム(9.2ミリモル)を6mlのヘキサンに溶解させてなる溶液を滴下して、-10℃で攪拌しながら1時間反応させた。

【0055】次いで得られた反応液を室温にして、これに、フェニルメチルジクロロシラン(4.6ミリモル)のテトラヒドロフラン5ml溶液を-10℃で15分かけて添加し、室温で攪拌しながら1時間反応させた。

【0056】得られた反応液を実施例1と同様に処理して、ジ(1-インデニル)フェニルメチルシランを得た。ガスクロマトグラフィーで分析した結果を表1に示す。

【0057】

【実施例3~6】実施例2において、溶媒、反応温度、反応時間を表1に示すように変えた以外は実施例2と同様にして反応を行なった。結果を表1に示す。

【0058】

【比較例2、3】実施例2において、N,N'-テトラメチルエチレンジアミンを使用せず、表1に示すような溶媒に変えた以外は、実施例2と同様に反応を行なった。

【0059】結果を表1に示す。

【0060】

【表1】

	溶媒	反応温度	反応 時間	生成物の 収率%	インデンの 転化率%
実施例2	テトラヒドロフラン	室温	1時間	22	61
実施例3	ジエチルエーテル	室温	1時間	48	73
実施例4	ジエチルエーテル	室温	2時間	57	81
実施例5	ジエチルエーテル	加熱環流	1時間	55	87
実施例6	ジイソプロピルエーテル	室温	1時間	46	84
比較例2	テトラヒドロフラン	室温	1時間	12	68
比較例3	ジエチルエーテル	室温	1時間	24	54